

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-194610

(43)Date of publication of application : 29.07.1997

(51)Int.Cl.

C08J 5/24  
B29C 70/06  
H05K 1/03  
// B29L 9:00

(21)Application number : 08-009974

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 24.01.1996

(72)Inventor : URABE HIROYUKI

NAGAI KEN

HASHIMOTO YOSHIRO

OGIMA MASAHIKO

(54) PREPREG AND LAMINATED SHEET PREPARED BY USING RESIN COMPOSITION WITH LOW DIELECTRIC CONSTANT AND LOW DIELECTRIC DISSIPATION FACTOR

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a prepreg consisting of a resin compsn. with excellent dielectric characteristics such as dielectric const. and dielectric dissipation factor and good heat resistance, mechanical processability and flame resistance.

SOLUTION: This prepreg is prepd. by impregnating a base material with an epoxy resin compsn. consisting of an epoxy resin being at least one kind of epoxy resin contg. at least two epoxy groups in one molecule and further containing at least one brominated epoxy resin, an epoxy resin curing agent being a copolymer wherein styrene and maleic anhydride are essential components, a flexibilizer which can decrease the glass transition temp. of the compsn. by 10-20°C by compounding it in the compsn., and a solvent with a b.p. of at least 100°C being a solvent for these components as essential components. The mean bromination ratio in the whole epoxy resin is at least 30wt.% and the mean epoxy equivalent is at most 500 and the mean hydroxyl group concn. is at most  $1 \times 10^{-3}$  mole/g.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of

↑ imidazole acc

DERWENT-ACC-NO: 1997-431550

DERWENT-WEEK: 199740

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Prepreg e.g. for PCB - includes epoxy! resin, hardening agent, plasticiser and solvent

PATENT-ASSIGNEE: MITSUBISHI GAS CHEM CO INC[MITN]

PRIORITY-DATA: 1996JP-0009974 (January 24, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
<u>JP 09194610 A</u>	July 29, 1997	N/A	007	C08J
005/24				

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 09194610A	N/A	1996JP-0009974	January 24, 1996

INT-CL (IPC): B29C070/06, B29L009:00 , C08J005/24 , H05K001/03

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 09194610A

BASIC-ABSTRACT:

Manufacture of a prepreg comprises impregnating a base material with an epoxy resin composition containing: (i) one or more kinds of epoxy resin having two or more epoxy groups in a molecule, at least one of which is brominated epoxy resin; (ii) an epoxy resin hardening agent which is a copolymer consisting of ethylene and maleic anhydride; (iii) an agent imparting flexibility which lowers the Tg by 10-20 deg. C; and (iv) a solvent. Also claimed is a laminated plate of low permittivity, low dielectric loss tangent and high heat resistance for electric insulation which is formed by laminating and moulding the prepreg.

USE - The prepreg and the laminated plate are useful for eg. printed wiring base plate for electronic instruments.

ADVANTAGE - The resin composition has good characteristics for impregnation and coating to fibrous base material. The laminated plate for electric insulation made by using the prepreg has good dielectric characteristics, heat resistance, mechanical processability and flame retardance.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: PREPREG PCB POLYEPOXIDE RESIN HARDEN AGENT PLASTICISED SOLVENT

DERWENT-CLASS: A21 A85 L03 V04

CPI-CODES: A04-F05; A04-G08A; A05-A01E2; A08-D02; A08-M09C; A08-S02; A09-A01A; A10-E04A; A11-B01; A11-B09A1; A12-E07A; L03-H04E1;

EPI-CODES: V04-R07L; V04-R07P;

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

**[Detailed Description of the Invention]**

**[0001]**

**[Field of the Invention]** This invention is excellent in dielectric characteristics, such as a dielectric constant and a dielectric dissipation factor, and relates to the prepreg and the laminate for electrical insulation materials with which thermal resistance, machinability, and flammability-proof consist of a good resin constituent. Its impregnating ability to a base material is good, a dielectric constant and its dielectric dissipation factor are low, and since the resin constituent used by this invention has thermal resistance, chemical resistance, and flammability-proof and is excellent in machinability, it is suitable for the use to an electric laminate application. The laminate using this resin constituent has outstanding dielectric characteristics, and can attain the thinning of a layer insulation layer and lightweight-izing in a wide range multilayer board ingredient from minute-izing of the pattern accompanying the high density assembly of electronic parts and improvement in the speed of signal propagation velocity, and low loss-ization of a RF signal being attained.

**[0002]** Moreover, since thermal resistance was high, the substrate itself called the surface mount which is becoming the mainstream in recent years was able to maintain the reinforcement of an ingredient and it reduced expansion and the amount of contraction in the production process exposed to high temperature conditions, the production process of the laminate for electrical and electric equipment should be stabilized more.

**[0003]**

**[Description of the Prior Art]** Small-and-light-izing and advanced features of electronic equipment which are represented by the computer have been progressing with development of an information society. Also in the printed wired board field, while being in the same inclination and making a strong demand to the Kota stratification, thin-shape-izing, and a miniaturization, demands, such as an increment in a wiring consistency, improvement in the speed of processing speed, and low transmission loss of a RF, are imposed on a substrate ingredient and its manufacturing technology.

**[0004]** In a computer operation, since attenuation of that signal propagation velocity is in inverse proportion to the square root of the dielectric constant of an ingredient and a transmission signal is proportional to a dielectric dissipation factor, with the substrate ingredient handling the object for a high-speed operation, or a RF signal, it is necessary to hold down these values low as much as possible. Although it considers as the attempt which controls a dielectric constant low and various examination has been performed from the presentation of base resin, modification of a frame, and the field of a base material, still sufficient value is not acquired.

**[0005]** The laminate using the epoxy resin as a printed-circuit board of an electronic equipment application has been used widely until now. However, the present condition is that a low dielectric constant, the reduction in a dielectric dissipation factor, and its heat-resistant improvement are demanded strongly, and examination has been variously made from the field of a resin presentation, a base material, etc. with the densification of pattern wiring accompanying increase of the packaging density in electronic equipment in recent years, the shift to a surface mount method and improvement in

the speed of signal propagation velocity, and RF-izing of the signal to deal with.

[0006] The copolymerization object which used styrene and a maleic anhydride as the indispensable component in the radical copolymerization object is used in many fields from the solubility to the height and the various organic solvents of the description of itself, i.e., thermal stability, melt viscosity, and the melting point. The resin constituent for laminates (JP,2-127415,A) which consists of the flexible printed circuit board (JP,49-109476,A) by the coating constituent (JP,47-8087,A) which kneaded the epoxy resin and the above-mentioned copolymerization object, and was already ground as a well-known typical example, the flexible epoxy resin, the above-mentioned copolymerization object, etc., an epoxy resin, the above-mentioned copolymerization object, resin that has a polymerization nature partial saturation radical, a polymerization nature vinyl monomer, etc. is mentioned. JP,47-8087,A is partially hardened and ground as a constituent for coatings, and in order to consider as a flexible substrate, the acrylonitrile butadiene copolymer of JP,49-109476,A is indispensable as a reactant epoxy diluent, and it differs in the contents with the workability improvement of the rigid substrate of this invention. JP,2-127415,A is inapplicable to the dry-process process which does not contain any solvents other than a polymerization nature vinyl monomer and which is the so-called object for wet method processes, and uses the organic solvent usually used, and the application range is limited.

[0007] In the substantial two-component system which used only the copolymerization object which used styrene and a maleic anhydride as the indispensable component as a curing agent of an epoxy resin, the glass transition temperature of a hardened material is very high, and exceeds 200 \*\* greatly in many cases. For this reason, when a hardened material becomes weak and is used as a laminate, a fall on the strength and its fall of machinability are remarkable. the hole especially by the fall of drilling nature -- increase of wall granularity or plating penetration -- a through hole and a inner layer -- a conductor -- in the fine patternizing in between of these days in which the path clearance of through holes is caught, insulating dependability is reduced sharply. moreover, a hole -- since an inside plating configuration becomes distorted, connection dependability is missing. So, it was not used for the laminate for electrical and electric equipment until now.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Although many of old epoxy resin laminated sheets are manufactured by carrying out laminating hot forming of the sinking-in base material to which semi-hardening of the epoxy resin was carried out mainly with the amine system, the phenol system, or the acid-anhydride system curing agent, the present condition is that sufficient characteristic value is not acquired to the demand of the strong reduction in dielectric characteristics in recent years, and severe-izing of a production process like a surface mount. Moreover, although the laminate using polyimide resin, polyphenylene ether resin, polytetrafluoroethylene resin, etc. is shown from fields, such as dielectric characteristics and thermal resistance, it has the problem that that a price is expensive, a moldability, and workability are comparatively difficult, and is in the condition which cannot be widely developed on a noncommercial way. From these, it is comparatively cheap, and furthermore it seems that it can apply to the densification and the surface mount of electronic parts, it excels in dielectric characteristics and a heat-resistant high laminate is desired.

[0009]

[Means for Solving the Problem] this invention person etc. uses the copolymerization object which consists of specific styrene and a specific maleic anhydride as an indispensable curing agent of a specific epoxy resin, as a result of examining many things. Add a specific flexible grant agent and the impregnating ability and coating nature to a base material have a good epoxy resin constituent using a specific solvent. It is applicable to an electric laminate application enough, and the laminate using this resin constituent has a dielectric constant and a low dielectric dissipation factor, and it is high thermal resistance, has sufficient machinability, finds out obtaining the laminate in which fire-resistant grant is possible, and came to complete this invention.

[0010] Namely, this inventions are one sort which has two or more epoxy groups in 1 molecule, or two sorts or more of epoxy resins. The average bromine content in [ all ] an epoxy resin is 30 % of the weight or more and the average weight per epoxy equivalent 500. Following, epoxy resin (I) whose

average hydroxyl-group concentration is  $1 \times 10$  to 3 or less mol/g. It is the copolymer which becomes considering styrene and a maleic anhydride as an indispensable component. The mole ratio of styrene and a maleic anhydride is 9:1-5:5, and the acid number, 100 - 600 mgKOH/g. The copolymer which has at least one acid-anhydride radical in number average molecular weight 1000-3000 and 1 molecule is used as the main curing agents. The epoxy resin curing agent (II) and this epoxy resin (I) the range of whose mole ratio of an acid-anhydride radical to an epoxy group is 0.3-1.5. By blending with the constituent which consists of this curing agent (II) flexible grant agent (III) reduced by 10-20 degrees C in glass transition temperature a list -- the boiling point This resin (I) 100 degrees C or more This curing agent (II) and the solvent of this styrene system compound (III) (IV), It is the laminate for electrical insulation materials which is excellent in machinability with the low dielectric constant, the low dielectric dissipation factor, and high thermal resistance which use and come to carry out laminate molding of this prepreg to the prepreg list which comes to sink into a base material in the epoxy resin constituent which becomes as an indispensable component.

[0011] Epoxy resin of this invention (I) It is one sort which has two or more epoxy groups in 1 molecule given in a claim, or two sorts or more of epoxy resins, and the average bromine content in [ all ] an epoxy resin is 30 % of the weight or more and the average weight per epoxy equivalent 500. It is the following and average hydroxyl-group concentration is  $1 \times 10$  to 3 or less mol/g. If it corresponds to this epoxy resin, it is possible one sort or to use not the thing limited especially but a bromine-ized epoxy resin independent, other bromine-ized epoxy resins, or two or more sorts of non-bromine-ized epoxy resins, mixing suitably.

[0012] As a typical example of a bromine-ized epoxy resin, a bromine-ized bisphenol A system epoxy resin, a bromine-ized phenol novolak system epoxy resin, a polyfunctional epoxy resin, the reactant of tetra-bromine bisphenol A, etc. are mentioned. As a non-bromine-ized epoxy resin, the bisphenol A system, a bisphenol F system, a biphenyl system, a novolak system, a polyfunctional phenol system, a naphthalene system, a glycidyl amine system, a glycidyl ester system, alicyclic, an alcoholic system, etc. are mentioned.

[0013] Average weight per epoxy equivalent When 500 or more epoxy resins are used, since it becomes poor [ the impregnating ability to a fiber base material ], the appearance of prepreg falls remarkably. Moreover, if the average bromine content in [ all ] an epoxy resin becomes 30 or less % of the weight, fire-resistant maintenance with the whole resin constituent (IV) will become difficult.

[0014] There are some epoxy resins which have the hydroxyl group of the 2nd class in a molecule. Since the dielectric constant and dielectric dissipation factor of a resin constituent (IV) will become larger than a desired value if there are many roughly polarized functional groups like a hydroxyl group, the average hydroxyl-group concentration in [ all ] an epoxy resin needs to be  $1 \times 10$  to 3 or less mol/g.

[0015] For the epoxy resin curing agent (II) of this invention, the mole ratio [ as opposed to / are copolymerization resin obtained considering styrene and a maleic anhydride as an indispensable component, and the mole ratios of styrene and a maleic anhydride are 9:1-5:5, the acid number 100 - 600 mgKOH/g, and number average molecular weight 1000-3000, use as the main curing agents the copolymer which has at least one acid-anhydride radical in 1 molecule, and / an epoxy group ] of an acid-anhydride radical is 0.3-1.5. It is the range.

[0016] As the concrete example of representation, Elf Atochem SMA(s) 1000A (melting point 160 \*\*, glass-transition-temperature 154 \*\*, acid-number 480 mgKOH/g), 2000A (melting point 150 \*\*, glass-transition-temperature 124 \*\*, acid-number 355 mgKOH/g), and 3000A (melting point 123 \*\*, glass-transition-temperature 125 \*\*, acid-number 285 mgKOH/g) etc. are mentioned.

[0017] The mole ratio of an acid-anhydride radical to an epoxy group is 0.3. In the following, dielectric characteristics have little improvement and the invention effectiveness disappears to them. A mole ratio is 1.5. If it exceeds, the problem of the poor impregnating ability to the fiber base material [ remain / in a resin constituent / an unreacted radical ] by a damp-proof fall and the increment for the amount of macromolecules will be presented. Moreover, since number average molecular weight falls in the crosslinking density of hardening resin or less by 1000, the heat-resistant improvement effectiveness is not acquired, but or more by 3000, the viscosity of a varnish rises and the impregnating ability to a base

material falls.

[0018] Moreover, in the range which does not spoil an expected property for the curing agents (an acid anhydride, a phenolic compound, amine compound, etc.) of a well-known epoxy resin if needed, it is also possible to use it in accordance with the above-mentioned polymerization object.

[0019] In this invention, in order to adjust the cure rate of this resin constituent suitably, it does not bar adding a hardening accelerator. These will not be limited especially if generally used as a hardening accelerator of an epoxy resin. As a typical example, imidazole derivatives, its derivative, the 3rd amines, etc. are mentioned.

[0020] Flexible grant agent of this invention (III) This epoxy resin (I) It is blending with the constituent which consists of this curing agent (II) to 40 % of the weight, is the compound reduced by 10-20 degrees C in glass transition temperature, and is this epoxy resin (I). Thermoplastics with a glass transition temperature lower than the hardened material which consists of this curing agent (II), thermoplastic elastomer, a reactant elastomer, etc. correspond.

[0021] As a concrete example of representation of this thermoplastics, the straight chain-like amount epoxy resin of giant molecules and its bromination object, polycarbonate resin, polyester resin, polyamide resin, polymethylmethacrylate, a polyalkylene glycol, chlorination polypropylene, ketone resin, xylene resin, petroleum resin, these low-grade polymers, etc. are mentioned to the real target which consists of bisphenol A and epichlorohydrin. Especially, since the compatibility to an epoxy constituent is good and adhesive strength's improves, the amount epoxy resin of macromolecules can be used preferably.

[0022] As a concrete example of representation of this thermoplastic elastomer A polybutadiene elastomer, a styrene butadiene copolymer, a styrene butadiene ethylene copolymer, An ethylene-propylene-diene terpolymer, an acrylonitrile butadiene copolymer, Silicone resin, a polyester elastomer, a styrene styrene-butadiene-rubber copolymer, A styrene isoprene styrene copolymer, a styrene propylene copolymer, A \*\*\*\* styrene butadiene copolymer, caprolactone mold urethane elastomer, horse mackerel peat mold urethane elastomer, ether mold urethane elastomer, a polyester mold polyamide elastomer, a polyol mold polyamide elastomer, etc. are mentioned. Especially, an acrylonitrile butadiene copolymer has the good compatibility to an epoxy constituent, and since adhesive strength also improves, it can use preferably.

[0023] As a concrete example of representation of this reactant elastomer Epoxy conversion polybutadiene, maleic-anhydride conversion polybutadiene, Phenol conversion polybutadiene, end carboxy polybutadiene, end amino polybutadiene, An epoxy conversion acrylonitrile butadiene copolymer, a maleic-anhydride conversion acrylonitrile butadiene copolymer, A phenol conversion acrylonitrile butadiene copolymer, an end carboxy acrylonitrile butadiene copolymer, An end amino acrylonitrile butadiene copolymer, a hydroxyl-group end silicone elastomer, An epoxy conversion silicone elastomer, an amino-terminus silicone elastomer, An acid-anhydride conversion silicone elastomer polyolefine glycol, polyoxyalkylene amines, An urethane conversion epoxy resin, a lactone conversion epoxy resin, a hydroxyl-group end poly caprolactone, a polypropylene-glycol conversion epoxy resin, a polysulfide conversion epoxy resin, etc. are mentioned. In addition, it is desirable to act as a reactant diluent in monofunctional and to have two or more functional groups for a bad influence in the chemical resistance and the water resisting property of a hardened material in 1 molecule by that of \*\*\*\*\*.

[0024] A flexible grant agent is this epoxy resin (I). The class and loadings can be chosen so that the glass transition temperature of the hardened material which consists of this curing agent (II) may be reduced by 20 degrees C from 10 degrees C, and so that a desired dielectric constant and a dielectric dissipation factor may be made to hold. Moreover, if loadings exceed 40 % of the weight, the problem of the coating nature of prepreg falling [ the fire-resistant maintenance to which dielectric characteristics may get worse ] by thickening of difficulty and a varnish will arise.

[0025] If glass transition temperature is reduced by 20 degrees C from 10 degrees C, a bending elastic modulus decreases, the toughness of a hardened material will improve and the crack at the time of machining will decrease. Especially, the wall granularity at the time of drilled hole dawn decreases, and

the insulating dependability of a circuit and the connection dependability of a through hole are raised. Less than 10 degrees C of improvement in toughness are [ the fall of glass transition temperature ] insufficient, and the thermal resistance as a rigid substrate runs short above 20 degrees C.

[0026] More than 100 \*\*, preferably, the boiling point is more than 120 \*\*, and the solvent (IV) of this invention is this resin (I). This curing agent (II) and this styrene system compound (III) It is the organic compound (good solvent) which dissolves easily. As a typical example, methyl isobutyl ketone, toluene, a xylene, dimethylformamide, propylene glycol methyl ether acetate, the propylene glycol propyl ether, propylene glycol butyl ether, dipropylene glycol wood ether, 3-methyl methoxybutanol, propylene glycol ethyl ether acetate, dipropylene glycol methyl ether, etc. are mentioned, and it is possible respectively independent or for two or more sorts to use it, mixing. Moreover, you may use together within limits which do not spoil the appearance of the prepreg from which the boiling point is obtained if needed in the solvent of other classes of under 100 \*\*.

[0027] In this invention, it is also possible to add a color, a pigment, etc. to this resin constituent in the range which does not spoil an expected property.

[0028] Moreover, in the range which does not spoil an expected property, addition of UV absorbent to this resin constituent, a fluorescent brightener, a photopolymerization initiator, an antioxidant, etc. is also possible. These are common knowledge, and if generally used, they will not be limited especially. As the typical example, antioxidants, such as photopolymerization initiators, such as fluorescent brighteners, such as ultraviolet ray absorbents, such as a benzotriazol system, and a stilbene derivative, and a thioxan ton system, and a hindered phenol system, are mentioned.

[0029] This above-mentioned resin (I) This flexible curing agent (II) this grant agent (III) And the resin constituent which uses this solvent (IV) as an indispensable component is sunk in and dried at a base material, it turns B-stage suitably, and the prepreg of this invention is manufactured. What is used for various well-known electric laminates can be used for this base material of this invention.

[0030] As a typical example of the quality of the material, organic substance fiber, such as inorganic substance fiber, such as E, D, S, and Q glass, polyimide, polyarylate, and tetrafluoroethylene, those mixture, etc. are mentioned. Although, as for the base material using these, textile fabrics, a nonwoven fabric, roving, a chopped strand mat, a surfacing mat, etc. are mentioned by the configuration, an above-mentioned class and an above-mentioned configuration are suitably chosen by the application and engine performance of a moldings which are made into the purpose, and the mixed use from independent or two or more kinds of classes, and a configuration is possible for them by the need.

Although there is especially no limit in thickness, the thing which carried out surface treatment by the processing agent which can usually use 0.03 - 0.5 mm and is represented by the silane system coupling agent, and the thing which performed filamentation processing mechanically are more suitable from fields, such as improvement in impregnating ability.

[0031] The resin content in the prepreg after desiccation is the range which is 20 - 90 % of the weight, and the amount of sinking in of the resin to this base material is obtained by the approach of drying to a base material for 0.5 to 30 minutes, and carrying out semi-hardening (B-stage-izing) to it in [ sinking in and after carrying out coating ] the dryer of 100 - 200 \*\*, etc.

[0032] It comes to carry out laminate molding of the laminate of this invention using the prepreg of above-mentioned this invention. It manufactures by specifically carrying out laminate molding of the prepreg of this invention suitably with the configuration which has arranged metallic foils, such as copper and aluminum, to the one side or both sides by two or more sheet pile and request.

[0033] If the metallic foil is used for the electric laminate application, there will be especially no limitation. Moreover, laminate molding can apply the usual laminating approaches, such as a laminate for electrical and electric equipment, and a multilayer board, for example, a multi-platen press, the multistage vacuum press, continuous molding, autoclave shaping, etc. are used for it, and it is temperature. They are 100-200 \*\*, a pressure 2 - 100 kg/cm<sup>2</sup>, and the range of 0.03 - 3 hours. Moreover, the multilayer printed wiring board which has the insulating layer of a low dielectric constant and a low dielectric dissipation factor can be manufactured by being usual or carrying out laminating hot forming combining the printed wired board for inner layers which consists of a laminate by this invention.

[0034]

[Example]

Mixed stirring was carried out by the speed mixer until a small quantity [ every ] injection and the whole quantity carried out the homogeneity dissolution of the 35 % of the weight (SMA1000A) of the copolymerization resin obtained considering example 1 styrene and a maleic anhydride as an indispensable component at dimethylformamide (boiling point 153 \*\*) at the solvent. subsequently, an alkylphenol novolak epoxy resin and the epoxy resin (LDX4127 and weight per epoxy equivalent 395) -- ) which is the reactant of tetrabromobisphenol A 27 % of the weight of bromine content, hydroxyl-group concentration abbreviation  $3.5 \times 10^{-4}$  mol/g, and 35 % of the weight by Sumitomo Chemical Co., Ltd., tetrabromobisphenol A diglycidyl ether (Epicon 152 --) weight per epoxy equivalent 360, 45 % of the weight of bromine content, and the product made from Dainippon Ink Chemistry -- 30 % of the weight (the average weight per epoxy equivalent 379 of two kinds of epoxy resins --) 35% of bromine content, average hydroxyl-group concentration  $2.6 \times 10^{-4}$  mol/g, 30% of the weight of the amount epoxy resin of macromolecules (H360, product made from Dainippon Ink Chemistry) was added as a flexible grant agent, and mixed stirring was continued, when it mixed to homogeneity, it took out from the speed mixer, and the varnish was obtained.

[0035] This varnish was diluted with the methyl ethyl ketone, sinking-in coating was carried out to glass fabrics (E glass, thickness 0.1 mm), it dried for [ 5 minutes - ] 10 minutes by 150 \*\*, and the prepreg of the tuck free-lancer of 45 % of the weight of resin content was obtained. Next, seven 18-micrometer electrolytic copper foil was heated for this prepreg by pressure 5 N/cm<sup>2</sup> and temperature 130 \*\* in piles up and down for 30 minutes, the press was performed by further 220 \*\* for 1 hour, and the laminate was obtained. The physical properties of the manufactured double-sided copper clad laminate were measured, and it was shown in Table 1.

[0036] A xylene is used as example 2 solvent. 40 % of the weight (SMA3000A) of copolymerization resin, 45 % of the weight (Epicon 152) of tetrabromobisphenol A diglycidyl ether, a cresol novolak epoxy resin (ESCN220 F and weight per epoxy equivalent 212 --) the Sumitomo Chemical Co., Ltd. make -- 10 % of the weight (the average weight per epoxy equivalent 333 of two kinds of epoxy resins --), 37 % of the weight of bromine content, average hydroxyl-group concentration abbreviation  $1.2 \times 10^{-4}$  mol/g, phenol novolak resin (the 2093 hydroxyl equivalent FENO light TD 104 --) the product made from Dainippon Ink Chemistry -- 5% of the weight, it added as a flexible grant agent 15 % of the weight (N-220 S, Japan Synthetic Rubber Co., Ltd. make) of acrylonitrile butadiene copolymers, and 0.05 % of the weight of 2-ethyl-4-methylimidazole, and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, physical properties were measured, and it was shown in Table 1.

[0037] Using dimethylformamide as example 3 solvent, 10 % of the weight (CTB 2000x162 and Ube Industries, Ltd.) of end carboxy polybutadienes and 0.02 % of the weight of 2-ethyl-4-methylimidazole were added as 40 % of the weight (SMA2000A) of copolymerization resin, 60 % of the weight (BREN-S, weight per epoxy equivalent 285, 35 % of the weight of bromine content,  $0.1 \times 10^{-4}$  to  $4$  or less mol/g of hydroxyl-group concentration, Nippon Kayaku Co., Ltd. make) of bromine-ized phenol novolak epoxy resins, and a flexible grant agent, and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, physical properties were measured, and it was shown in Table 1.

[0038] Propylene glycol methyl ether acetate (boiling point 146 \*\*) is used as example 4 solvent. 49 % of the weight (SMA3000A) of copolymerization resin, 48 % of the weight (Epicon 152) of tetrabromobisphenol A diglycidyl ether, bisphenol A diglycidyl ether (Epicoat 828 and weight per epoxy equivalent 189 --) the product made from oil-ized Shell Epoxy -- 3 % of the weight (average weight per epoxy equivalent of two kinds of epoxy resins 350, bromine content 42% of the weight) It added 20 % of the weight (PTMG1300, Mitsubishi Chemical make) of polytetramethylene glycols, and 0.03 % of the weight of 2-ethyl-4-methylimidazole as about  $1.5 \times 10^{-4}$  to  $4$  mol/g average hydroxyl-group concentration, and a flexible grant agent, and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, physical properties were measured,



and it was shown in Table 1.

[0039] 3-methyl methoxybutanol (boiling point 174 \*\*) is used as example 5 solvent. 45 % of the weight (SMA2000A) of copolymerization resin, 46 % of the weight (Epiclon 152) of tetrabromobisphenol A diglycidyl ether, a bromine-ized bisphenol A system epoxy resin (Epicoat 5048 and weight per epoxy equivalent 675 --) 25 % of the weight of bromine content, and the product made from oil-ized Shell Epoxy -- 9 % of the weight (average weight per epoxy equivalent of two kinds of epoxy resins 412 and 41 % of the weight of bromine content) Average hydroxyl-group concentration abbreviation They are 15 % of the weight (BN-1015, Nippon Soda Co., Ltd. make) of maleic-anhydride denaturation polybutadienes, and dimethyl benzylamine as  $4.1 \times 10^{-4}$  mol/g and a flexible grant agent. 0.05 % of the weight was added and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used, and also the laminate was obtained like the example 1, physical properties were measured, and it was shown in Table 1.

[0040] The laminate was obtained like the example 5 except not blending maleic-anhydride denaturation polybutadiene (BN-1015) of an example of comparison 1 flexibility grant agent. The physical properties of this were shown in Table 1.

[0041] The laminate was obtained like the example 4 except having \*\*\*\*\*ed the loadings of the polytetramethylene glycol (PTMG1300) of an example of comparison 2 flexibility grant agent to 50% of the weight. The physical properties of this were shown in Table 1.

[0042] In example of comparison 3 example 5 copolymerization resin (SMA2000A) to 34% of the weight Tetrabromobisphenol A diglycidyl ether (Epiclon 152) to 35% of the weight a bromine-ized bisphenol A system epoxy resin (Epicoat 5049 and weight per epoxy equivalent 745 --) The laminate was similarly obtained except having changed 26 % of the weight of bromine content, and the product made from oil-ized Shell Epoxy to 31% of the weight (about [ average weight-per-epoxy-equivalent / of two kinds of epoxy resins / 540, 36 % of the weight / of bromine content /, and average hydroxyl-group concentration ]  $9.3 \times 10^{-4}$  mol/g). The physical properties of this were shown in Table 1.

[0043] Using DMF as example of comparison 4 solvent, 2 % of the weight of dicyandiamides, 90 % of the weight (Epicoat 5048) of bromine-ized bisphenol A system epoxy resins, 10 % of the weight (ESCN220 F) of cresol novolak epoxy resins, (the average weight per epoxy equivalent 628 of two kinds of epoxy resins, 23 % of the weight of bromine content and about  $1.6 \times 10^{-4}$  to  $3 \times 10^{-4}$  mol/g average hydroxyl-group concentration), and 0.02 % of the weight of 2-ethyl-4-methylimidazole were added, and the varnish was obtained like the example 1. This varnish was used and also a tuck free-lancer's prepreg was obtained like the example 1. Except carrying out press temperature in 180 \*\* 90 minutes after [ of 130 \*\* ] 30 minutes, the laminate was obtained like the example 1, physical properties were measured, and it was shown in Table 1.

[0044]

[Table 1]

An example, example of a comparison Example The example of a comparison No 1 2 3 4 5 1 2 3 4  
Glass-transition-temperature \*1 206 190 208 184 200 220 165 190 165 Bending elastic modulus \*2 2.2  
2.3 2.3 2.0 2.2 2.5 1.8 2.1 2.0 Wall granularity \* 3 28 30 29 26 28 40 22 2628 flammability (UL94) --  
V0 V0 V0 V0 V0 V0 HB V0 V0 dielectric constant \*4 4.4 4.3 4.0 4.3 4.0 4.2 4.7 4.5 4.9 Dielectric  
dissipation factor \* 4 0.007 0.008 0.004 0.008 0.005 0.006 0.012 0.010 0.012 Prepreg appearance \*5 O  
O O O O x x O Notes \*1 : glass transition temperature it is based on the DMA method Unit \*\* \*2:JIS  
C6481 conformity Unit MPa \*3:0.9phi drill Rotational frequency 60krpm a part for feed-rate 3.6 m/-- a  
hole -- dawn the bias cut of the 4000 hole near 10 hole was carried out -- each -- the average of the hole  
maximum granularity Unit mum \*4: -- a dielectric constant and a dielectric dissipation factor -- 1MHz  
of ordinary states -- measurement.

\*5: The prepreg appearance carried out visual observation and was judged by the following criteria.

O : the shape of surface type has smoothing and no residual air bubbles.

x:surface irregularity -- many. residual air bubbles -- many.

[0045] The connection reliability trial of a through hole was performed using the laminate obtained by example 6 example 5 and the example 1 of a comparison. It is 0.4 to each laminate. 5000 drilling beam

patterns are used for the through hole of phi, and it is MIL-P-55110 D. 4-8-6-1 It follows and is a cold energy impact 100 Cycle \*\*\*\*\*. The through hole flow resistance value change before and behind a cold energy impact is shown in Table 2.

[0046]

[Table 2]

Flow resistance (mohms) Rate of change Initial value 100 cycles after (%) Example 5 248 247 -0.4

Example 1 of a comparison 253 274 +8.3 [0047]

[Effect of the Invention] The resin constituent by this invention has sinking in to a fiber base material, and good coating nature, and it turns out that the laminate for electrical and electric equipment using this prepreg shows the engine performance which was excellent to dielectric characteristics, thermal resistance, machinability, and flammability-proof.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] They are one sort which has two or more epoxy groups in 1 molecule, or two sorts or more of epoxy resins. Among those, at least one sort is a copolymer which becomes considering the epoxy resin (I) styrene and the maleic anhydride which are bromine-ized as an indispensable component. Epoxy resin curing agent (II) this epoxy resin (I) By blending with the constituent which consists of this curing agent (II) In the flexible grant agent (III) list reduced by 10-20 degrees C, glass transition temperature The boiling point is this resin more than 100 \*\* (I). This curing agent (II) and this flexible grant agent (III) Prepreg which comes to sink into a base material in the epoxy resin constituent which becomes considering a solvent (IV) as an indispensable component.

[Claim 2] This resin (I) Inner average bromine content is 30 % of the weight or more, and average weight per epoxy equivalent is 500. Prepreg according to claim 1 hereafter characterized by average hydroxyl-group concentration being  $1 \times 10$  to 3 or less mol/g.

[Claim 3] For this curing agent (II), the percentage of styrene and a maleic anhydride is 9:1-5:5, and the acid number. Prepreg according to claim 1 characterized by being the copolymer which has at least one acid-anhydride radical in 100 - 600 mgKOH/g, number average molecular weight 1000-3000, and 1 molecule.

[Claim 4] This epoxy resin (I) Prepreg according to claim 1 characterized by being A:B=1:0.3-1:1.5 when the total amount of epoxy groups was set to A and acid-anhydride radical weight of this curing agent (II) was set to B.

[Claim 5] This flexible grant agent (III) Loadings are this resin (I). Prepreg according to claim 1 characterized by being 40 or less % of the weight to AUW with this curing agent (II).

[Claim 6] The low dielectric constant, the low dielectric dissipation factor, and the laminate for the charges of high thermal-resistance electric insulation which come to carry out laminate molding of the prepreg according to claim 1, 2, 3, 4, or 5.

---

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-194610

(43)公開日 平成9年(1997)7月29日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 5/24	C F C		C 0 8 J 5/24	C F C
B 2 9 C 70/06		7511-4E	H 0 5 K 1/03	6 1 0 L
H 0 5 K 1/03	6 1 0	7511-4E		6 1 0 T
		7310-4F	B 2 9 C 67/14	G

// B 2 9 L 9:00

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平8-9974

(22)出願日 平成8年(1996)1月24日

(71)出願人 000004466

三菱瓦斯化学株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(72)発明者 浦部 博之

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72)発明者 永井 意

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

(72)発明者 橋本 善郎

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社東京工場内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 低誘電率及び低誘電正接樹脂組成物を用いたプリプレグ及び積層板

(57)【要約】

【課題】 特定のスチレンと無水マレイン酸の共重合物をエポキシ樹脂の硬化剤として用い、特定の可撓性付与剤を必須成分として、誘電特性、機械加工性及び耐熱性の優れた電気用積層板材料を得る。

【解決手段】 限定されたエポキシ樹脂、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られるエポキシ樹脂硬化剤、特定の可撓性付与剤、沸点が100℃以上で、エポキシ樹脂、エポキシ樹脂硬化剤、スチレン系化合物を共に溶解する溶剤を必須成分として含有する樹脂組成物を、繊維質基材に含浸及び塗工してなる電気用積層板材料。

【効果】 外観の良好な含浸基材を得ることが可能で、優れた誘電特性、機械加工性及び耐熱性を示す電気用積層板が得られる。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂であり、そのうち少なくとも1種はブロム化されたものであるエポキシ樹脂(I)

スチレン及び無水マレイン酸を必須成分としてなる共重合体である、エポキシ樹脂硬化剤(II)

該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる組成物に配合することで、ガラス転移温度を10〜20℃低下させられる可撓性付与剤(III)

並びに、沸点が100℃以上の該樹脂(I)、該硬化剤(II)および該可撓性付与剤(III)の溶剤(IV)

を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を、基材に含浸してなるプリプレグ。

【請求項2】 該樹脂(I)中の平均ブロム含有率が30重量%以上、平均エポキシ当量が500以下、平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項3】 該硬化剤(II)が、スチレンと無水マレイン酸の構成比が9:1〜5:5、酸価100〜600 mg KOH/g、数平均分子量1000〜3000、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項4】 該エポキシ樹脂(I)の全エポキシ基量をAとし、該硬化剤(II)の酸無水物基量をBとした時、 $A:B=1:0.3 \sim 1:1.5$ であることを特徴とした請求項1記載のプリプレグ。

【請求項5】 該可撓性付与剤(III)の配合量が、該樹脂(I)と該硬化剤(II)との総重量に対して40重量%以下であることを特徴とする請求項1記載のプリプレグ。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載のプリプレグを積層成形してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性電気絶縁材料用積層板。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、誘電率及び誘電正接といった誘電特性に優れ、耐熱性、機械加工性、及び耐燃焼性が良好な樹脂組成物からなるプリプレグ及び電気絶縁材料用積層板に関するものである。本発明で用いる樹脂組成物は、基材への含浸性が良好で、誘電率及び誘電正接が低く、かつ耐熱性、耐薬品性及び耐燃焼性を有し、機械加工性に優れることから、電気積層板用途への使用に好適である。該樹脂組成物を用いた積層板は、優れた誘電特性を有しており、電子部品の高密度実装にともなうパターンの細密化ならびに信号伝播速度の高速化、高周波信号の低損失化が可能となることから、広範囲な多層板材料における層間絶縁層の薄肉化ならびに軽量化を達成することができる。

【0002】また、耐熱性が高いことから、近年主流になりつつある表面実装といった、基板自体が高温度条件

2

にさらされる製造工程において、材料の強度を維持し、膨張及び収縮量を低減することができるため、電気用積層板の製造工程をより安定したものとすることができる。

【0003】

【従来の技術】情報化社会の発展にともない、コンピューターに代表される電子機器の軽薄短小化及び高機能化が進展してきている。プリント配線板分野においても、同様の傾向にあり、高多層化ならびに薄型化及び小型化に対して強い要求がなされるとともに、配線密度の増加、処理速度の高速化及び高周波の低伝送損失といった要求が、基板材料及びその製造技術に課されている。

【0004】コンピューター演算において、信号伝播速度は、材料の誘電率の平方根に反比例することならびに伝送信号の減衰は、誘電正接に比例することなどから、高速演算用または高周波信号を扱う基板材料では、これらの値を極力低く抑えることが必要となる。誘電率を低く抑制する試みとして、ベース樹脂の組成及び骨格の変更ならびに基材の面から種々の検討が行われてきているが、未だ十分な値が得られてはいない。

【0005】電子機器用途のプリント配線基板として、これまでエポキシ樹脂を用いた積層板が広く使用されてきている。しかし、近年の電子機器における実装密度の増大にともなうパターン配線の高密度化、表面実装方式への移行及び信号伝播速度の高速化と取り扱う信号の高周波化にともない、低誘電率及び低誘電正接化ならびにその耐熱性の向上が強く要望され、樹脂組成、基材などの面から種々検討がなされてきているのが現状である。

【0006】ラジカル共重合物の中で、スチレンと無水マレイン酸を必須成分とした共重合物は、それ自身の特徴、すなわち熱安定性、熔融粘度及び融点の高さならびに種々の有機溶媒への溶解性から多くの分野で使用されている。既に公知である代表的例としては、エポキシ樹脂と上記共重合物とを混練、粉碎した塗料組成物（特開昭47-8087）、可撓性エポキシ樹脂、上記共重合物等による可撓性印刷配線板（特開昭49-109476）、エポキシ樹脂、上記共重合物、重合性不飽和基を有する樹脂及び重合性ビニルモノマーなどからなる積層板用樹脂組成物（特開平2-127415）などが挙げられる。特開昭47-8087は、塗料用組成物として部分的に硬化、粉碎されたものであり、特開昭49-109476は、フレキシブル基板とするために反応性エポキシ希釈剤としてアクリロニトリルブタジエン共重合体が必須であり、本発明のリジッド基板の加工性改善とは内容を異にする。特開平2-127415は、重合性ビニルモノマー以外の溶剤を含有しない、いわゆる湿式法プロセス用であり、通常使用されている有機溶剤を使用する乾式法プロセスには適用できず、応用範囲の限定されたものである。

【0007】エポキシ樹脂の硬化剤として、スチレンと

無水マレイン酸を必須成分とした共重合体のみを使用した実質的な2成分系では、硬化物のガラス転移温度が非常に高く、200℃を大きく越す場合が多い。このため硬化物はもろくなり、積層板とした際、強度低下や機械加工性の低下が著しい。特にドリル加工性の低下による孔内壁粗さやめっきし込みの増大は、スルーホールと内層導体間、またはスルーホール同士のクリアランスが挟まっている昨今のファインパターン化において、絶縁信頼性を大幅に低下させる。また、孔内めっき形状がいびつになるため、接続信頼性に欠ける。それゆえ、これまで電気用積層板に使用された事は無かった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】これまでのエポキシ樹脂積層板の多くは、主としてエポキシ樹脂をアミン系、フェノール系もしくは、酸無水物系硬化剤により半硬化させた含浸基材を積層加熱成形することにより製造されているが、近年の強い低誘電特性化の要求ならびに表面実装のような製造工程の過酷化に対して、十分な特性値が得られていないのが現状である。また、誘電特性、耐熱性などの面から、ポリイミド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリテトラフルオロエチレン樹脂などを用いた積層板が提示されているが、価格が高価であることならびに成形性及び加工性が比較的難しいといった問題を抱えており、民生用途に広く展開できない状態である。これらから、比較的廉価であり、電子部品の高密度化及び表面実装に適用可能であるような、更に誘電特性に優れ、耐熱性の高い積層板が望まれている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、種々検討した結果、特定のスチレンと無水マレイン酸からなる共重合体を特定のエポキシ樹脂の必須の硬化剤として用い、特定の可撓性付与剤を添加し、かつ、特定の溶剤を用いたエポキシ樹脂組成物が、基材への含浸性ならびに塗工性が良好で、電気積層板用途に十分適用可能であり、また、該樹脂組成物を用いた積層板は、誘電率及び誘電正接が低く、かつ高耐熱性であり、十分な機械加工性を有し、難燃性付与が可能な積層板を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂で、全エポキシ樹脂中の平均ブロム含有率が、30重量%以上、平均エポキシ当量500以下、平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下であるエポキシ樹脂(I)、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分としてなる共重合体であって、スチレンと無水マレイン酸のモル比が、9:1~5:5、酸価100~600 mg KOH/g、数平均分子量1000~3000、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体を主な硬化剤とし、エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が、0.3~1.5の範囲である、エポキシ樹脂硬化剤(II)、該エポキシ樹脂(I)と該

硬化剤(II)からなる組成物に配合することで、ガラス転移温度を10~20℃低下させられる可撓性付与剤(III)並びに沸点が100℃以上の該樹脂(I)、該硬化剤(II)及び該スチレン系化合物(III)の溶剤(IV)、を必須成分としてなるエポキシ樹脂組成物を基材に含浸してなるプリプレグ並びに、該プリプレグを用いて積層成形してなる低誘電率、低誘電正接及び高耐熱性で機械加工性に優れた電気絶縁材料用積層板である。

【0011】本発明のエポキシ樹脂(I)は、請求項記載の1分子中に2個以上のエポキシ基を有する1種または2種以上のエポキシ樹脂で、全エポキシ樹脂中の平均ブロム含有率が30重量%以上、平均エポキシ当量500以下で、平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である。本エポキシ樹脂に該当すれば、特に限定されるものではなく、ブロム化エポキシ樹脂単独もしくは、他のブロム化エポキシ樹脂、または、非ブロム化エポキシ樹脂などを、1種もしくは、2種以上適宜混合して使用することが可能である。

【0012】ブロム化エポキシ樹脂の代表的な例としては、ブロム化ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ブロム化フェノールノボラック系エポキシ樹脂、多官能エポキシ樹脂とテトラブロムビスフェノールAの反応物などが挙げられる。非ブロム化エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA系、ビスフェノールF系、ビスフェニル系、ノボラック系、多官能フェノール系、ナフタレン系、グリシジルアミン系、グリシジルエステル系、脂環式、アルコール系などが挙げられる。

【0013】平均エポキシ当量が500以上のエポキシ樹脂を用いた場合、繊維質基材への含浸性不良となることから、プリプレグの外観が著しく低下する。また、全エポキシ樹脂中の平均ブロム含有率が、30重量%以下になると、樹脂組成物(IV)全体での難燃性の保持が困難となる。

【0014】エポキシ樹脂の中には分子中に2級の水酸基を有するものがある。水酸基のような大きく分極した官能基が多いと樹脂組成物(IV)の誘電率および誘電正接が所望の値より大きくなるため、全エポキシ樹脂中の平均水酸基濃度が $1 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 以下である必要がある。

【0015】本発明のエポキシ樹脂硬化剤(II)は、スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂であって、スチレンと無水マレイン酸のモル比が9:1~5:5、酸価100~600 mg KOH/g、数平均分子量1000~3000であり、1分子中に少なくとも1個の酸無水物基を有する共重合体を主な硬化剤とし、エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が0.3~1.5の範囲である。

【0016】その具体的な代表例としては、エルフ・アトケム社製のSMA1000A(融点160℃、ガラス転移温度154℃、酸価480 mg KOH/g)、2000A(融点15

0℃、ガラス転移温度124℃、酸価355 mg KOH/g)及び3000A(融点123℃、ガラス転移温度125℃、酸価285 mg KOH/g)などが挙げられる。

【0017】エポキシ基に対する酸無水物基のモル比が、0.3未満では、誘電特性に向上は少なく、発明効果が消失する。モル比が1.5を超えると、樹脂組成物中に未反応基が残存することから耐湿性の低下、ならびに高分子量分の増加による繊維質基材への含浸性不良といった問題を呈する。また、数平均分子量が1000以下では硬化樹脂の架橋密度が低下するため耐熱性の向上効果が得られず、3000以上ではワニスの粘度が上昇して基材への含浸性が低下する。

【0018】また、必要に応じ、周知のエポキシ樹脂の硬化剤(酸無水物、フェノール化合物、アミン化合物など)を、所期の特性を損なわない範囲において、上記重合物とあわせて使用することも可能である。

【0019】本発明では、該樹脂組成物の硬化速度を、適宜調節するために硬化促進剤を添加することを妨げない。これらは、エポキシ樹脂の硬化促進剤として一般に用いられているものであれば特に限定されない。代表的な例としては、イミダゾール類及びその誘導体ならびに第3アミン類などが挙げられる。

【0020】本発明の可撓性付与剤(III)は、該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる組成物に40重量%まで配合することで、ガラス転移温度を10~20℃低下させられる化合物であり、該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる硬化物よりもガラス転移温度の低い熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、反応性エラストマーなどが該当する。

【0021】該熱可塑性樹脂の具体的な代表例としては、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンからなる、実質的に直鎖状の高分子量エポキシ樹脂、およびその臭素化合物、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリメチルメタクリレート、ポリアルキレングリコール、塩素化ポリプロピレン、ケトン樹脂、キシレン樹脂、石油樹脂、及び、これらの低重合体などが挙げられる。中でも、高分子量エポキシ樹脂は、エポキシ組成物への相溶性が良好で、接着力も向上するため、好ましく用いることができる。

【0022】該熱可塑性エラストマーの具体的な代表例としては、ポリブタジエンエラストマー、スチレンブタジエンコポリマー、スチレンブタジエンエチレンコポリマー、エチレンプロピレンジエンターポリマー、アクリロニトリルブタジエンコポリマー、シリコーン樹脂、ポリエステルエラストマー、スチレンブタジエンスチレンコポリマー、スチレンイソプレンスチレンコポリマー、スチレンプロピレンコポリマー、油添スチレンブタジエンコポリマー、カプロラクトン型ウレタンエラストマー、アジバート型ウレタンエラストマー、エーテル型ウレタンエラストマー、ポリエステル型ポリアミドエラス

トマー、ポリオール型ポリアミドエラストマー等が挙げられる。中でもアクリロニトリルブタジエンコポリマーは、エポキシ組成物への相溶性が良好で、接着力も向上するため、好ましく用いることができる。

【0023】該反応性エラストマーの具体的な代表例としては、エポキシ変成ポリブタジエン、無水マレイン酸変成ポリブタジエン、フェノール変成ポリブタジエン、末端カルボキシポリブタジエン、末端アミノポリブタジエン、エポキシ変成アクリロニトリルブタジエンコポリマー、無水マレイン酸変成アクリロニトリルブタジエンコポリマー、フェノール変成アクリロニトリルブタジエンコポリマー、末端カルボキシアクリロニトリルブタジエンコポリマー、末端アミノアクリロニトリルブタジエンコポリマー、水酸基末端シリコーンエラストマー、エポキシ変成シリコーンエラストマー、アミノ末端シリコーンエラストマー、酸無水物変成シリコーンエラストマー

ポリオレフィングリコール、ポリオキシアルキレンアミン類、ウレタン変成エポキシ樹脂、ラクトン変成エポキシ樹脂、水酸基末端ポリカプロラクトン、ポリプロピレングリコール変成エポキシ樹脂、ポリサルファイド変成エポキシ樹脂等が挙げられる。なお、単官能では反応性希釈剤として作用し、硬化物の耐薬品性や耐水性に悪影響をおよぼすので、1分子中に2個以上の官能基を持つことが望ましい。

【0024】可撓性付与剤は該エポキシ樹脂(I)と該硬化剤(II)からなる硬化物のガラス転移温度を10℃から20℃低下させるように、また、所望の誘電率、誘電正接を保持させるように、その種類と配合量を選択する事ができる。また配合量が40重量%を越えると、誘電特性が悪化する場合がある、難燃性の保持が困難、ワニスの増粘によりアプライの塗工性が低下する、等の問題が生じる。

【0025】ガラス転移温度を10℃から20℃低下させると、曲げ弾性率が減少して硬化物の靱性が向上し、機械加工時のクラックが減少する。特にドリル孔明け時の内壁粗さが減少して、回路の絶縁信頼性とスルーホール接続信頼性を向上させる。ガラス転移温度の低下が10℃未満では靱性の向上が不十分であり、20℃以上ではリジッド基板としての耐熱性が不足する。

【0026】本発明の溶剤(IV)は、沸点が100℃以上、好ましくは、120℃以上で、該樹脂(I)、該硬化剤(II)および該スチレン系化合物(III)を容易に溶解する有機化合物(良溶媒)である。代表的な例としては、メチルイソブチルケトン、トルエン、キシレン、ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテル、プロピレングリコールブチルエーテル、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、3-メチルメトキシブタノール、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、ジブ

ロビレングリコールメチルエーテルなどが挙げられ、それぞれ単独もしくは、2種以上混合して使用することが可能である。また、沸点が100℃未満の他の種類の溶剤を必要に応じ、得られるプリプレグの外観を損なわない範囲内で併用してもよい。

【0027】本発明においては、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物に対して、染料及び顔料などを添加することも可能である。

【0028】また、所期の特性を損なわない範囲において、該樹脂組成物へのUV吸収剤、蛍光増白剤、光重合開始剤及び酸化防止剤などの添加も可能である。これらは、周知であり、一般に使用されているものであれば、特に限定されない。その代表的な例としては、ベンゾトリアゾール系などの紫外線吸収剤、スチルベン誘導体などの蛍光増白剤、チオキサントン系などの光重合開始剤、ヒンダードフェノール系などの酸化防止剤が挙げられる。

【0029】上記の該樹脂(I)、該硬化剤(II)、該可撓性付与剤(III)および該溶剤(IV)を必須成分とする樹脂組成物を基材に含浸・乾燥し、適宜B-stage化して本発明のプリプレグを製造する。本発明のこの基材は、公知の各種電気積層板に用いられているものが使用できる。

【0030】その材質の代表的な例としては、E、D、S及びQガラスなどの無機物繊維、ポリイミド、ポリアリレート及びテトラフルオロエチレンなどの有機物繊維、及びそれらの混合物などが挙げられる。これらを用いた基材は、その形状により織布、不織布、ロービング、チョップドストランドマット及びサーフェシングマットなどが挙げられるが、上述の種類及び形状は、目的とする成形物の用途及び性能により適宜選択されるものであり、必要により単独もしくは、2種類以上の種類及び形状からの混合使用が可能である。厚みに特に制限はないが、通常0.03~0.5mmを用いることができ、シラン系カップリング剤に代表される処理剤により表面処理したものならびに機械的に開纖処理を施したものは、含浸性向上などの面からより好適である。

【0031】該基材に対する樹脂の含浸量は、乾燥後のプリプレグ中の樹脂含有率が20~90重量%の範囲であり、基材に含浸及び塗工させた後、100~200℃の乾燥機中で0.5~30分乾燥し、半硬化(B-stage化)させる方法などにより得られる。

【0032】本発明の積層板は、上記した本発明のプリプレグを用いて積層成形してなるものである。具体的には、本発明のプリプレグを適宜、複数枚重ね、所望によりその片面もしくは両面に銅、アルミニウムなどの金属箔を配置した構成で積層成形することにより製造する。

【0033】金属箔は、電気積層板用途で用いられているものであれば、特に限定はない。また、積層成形は、電気用の積層板、多層板などの通常の積層方法が適用でき、例えば、多段プレス、多段真空プレス、連続成形、

オートクレーブ成形などを使用し、温度100~200℃、圧力2~100kg/cm<sup>2</sup>、0.03~3時間の範囲である。また、通常のあるいは本発明による積層板からなる内層用プリント配線板と組み合わせて積層加熱成形することにより、低誘電率及び低誘電正接の絶縁層を有する多層プリント配線板を製造することができる。

【0034】

【実施例】

実施例1

10 スチレン及び無水マレイン酸を必須成分として得られる共重合樹脂(SMA1000A)35重量%をジメチルホルムアミド(沸点153℃)に少量ずつ投入、全量が溶剤に均一溶解するまでスピードミキサーにて混合攪拌した。次いで、アルキルフェノールノボラックエポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAの反応物であるエポキシ樹脂(LD4127、エポキシ当量395、臭素含有率27重量%、水酸基濃度約 $3.5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 、住友化学工業(株)製)の35重量%と、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152、エポキシ当量360、臭素含有率45重量%、大日本インキ化学(株)製)30重量%(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量379、臭素含有率35%、平均水酸基濃度 $2.6 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ )、可撓性付与剤として高分子量エポキシ樹脂(H360、大日本インキ化学(株)製)の30重量%を添加して混合攪拌を続け、均一に混合した時点でスピードミキサーから取り出し、ワニスを得た。

【0035】このワニスをメチルエチルケトンで希釈し、ガラスクロス(Eガラス、厚さ0.1mm)に含浸塗工し、150℃で5分~10分間乾燥して樹脂含有率45重量%のタックフリーのプリプレグを得た。次に該プリプレグを7枚重ねて上下に18μmの電解銅箔を重ねて、圧力5N/cm<sup>2</sup>、温度130℃で30分加熱し、更に220℃で1時間プレスを行い積層板を得た。製造した両面銅張積層板の物性を測定し、表1に示した。

【0036】実施例2

溶剤としてキシレンを用い、共重合樹脂(SMA3000A)40重量%、テトラプロモビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152)45重量%、クレゾールノボラックエポキシ樹脂(ESC N220 F、エポキシ当量212、住友化学工業(株)製)10重量%、(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量333、臭素含有率37重量%、平均水酸基濃度約 $1.2 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ )、フェノールノボラック樹脂(フェノライトTD2093、水酸基当量104、大日本インキ化学(株)製)5重量%、可撓性付与剤としてアクリロニトリルブタジエンコポリマー(N-220 S、日本合成ゴム(株)製)15重量%、2-エチル4-メチルイミダゾール0.05重量%添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。



## 【0037】実施例3

溶剤としてジメチルホルムアミドを用い、共重合樹脂 (SMA2000A) 40重量%、ブROM化フェノールノボラックエポキシ樹脂 (BREN-S、エポキシ当量285、臭素含有率35重量%、水酸基濃度 $0.1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ 以下、日本化薬(株)製) 60重量%、可撓性付与剤として末端カルボキシポリブタジエン (CTB2000×162、宇部興産(株)) 10重量%、2-エチル4-メチルイミダゾール0.02重量%を添加し、実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

## 【0038】実施例4

溶剤としてアロピレングリコールメチルエーテルアセテート(沸点146℃)を用い、共重合樹脂 (SMA3000A) 49重量%、テトラブROMビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152) 48重量%、ビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピコート828、エポキシ当量189、油化シェルエポキシ(株)製) 3重量% (2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量 350、臭素含有率 42重量%、平均水酸基濃度約 $1.5 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ )、可撓性付与剤としてポリテトラメチレングリコール (PTMG1300、三菱化学(株)製) 20重量%、2-エチル4-メチルイミダゾール0.03重量%添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

## 【0039】実施例5

溶剤として3-メチルメトキシブタノール(沸点174℃)を用い、共重合樹脂 (SMA2000A) 45重量%、テトラブROMビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152) 46重量%、ブROM化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5048、エポキシ当量675、臭素含有率25重量%、油化シェルエポキシ(株)製) 9重量% (2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量 412、臭素含有率41重量%、平均水酸基濃度約 $4.1 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ )、可撓性付与剤として無水マレイン酸変性ポリブタジエン (BN-1015、日本曹達(株)製) 15重量%

\*%、ジメチルベンジルアミン 0.05重量%を添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

## 【0040】比較例1

可撓性付与剤の無水マレイン酸変性ポリブタジエン (BN-1015) を配合しない以外は、実施例5と同様にして積層板を得た。この物性を表1に示した。

## 【0041】比較例2

可撓性付与剤のポリテトラメチレングリコール (PTMG1300) の配合量を50重量%にした以外は、実施例4と同様にして積層板を得た。この物性を表1に示した。

## 【0042】比較例3

実施例5において、共重合樹脂 (SMA2000A) を34重量%に、テトラブROMビスフェノールAジグリシジルエーテル(エピクロン152) を35重量%に、ブROM化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5049、エポキシ当量745、臭素含有率26重量%、油化シェルエポキシ(株)製) を31重量% (2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量540、臭素含有率36重量%、平均水酸基濃度約 $9.3 \times 10^{-4} \text{mol/g}$ ) に変更した以外は同様にして積層板を得た。この物性を表1に示した。

## 【0043】比較例4

溶剤としてDMFを用い、ジシアンジアミド2重量%、ブROM化ビスフェノールA系エポキシ樹脂(エピコート5048) 90重量%、クレゾールノボラックエポキシ樹脂 (ESC N220 F) 10重量%、(2種類のエポキシ樹脂の平均エポキシ当量628、臭素含有率23重量%、平均水酸基濃度約 $1.6 \times 10^{-3} \text{mol/g}$ )、2-エチル4-メチルイミダゾール0.02重量%を添加して実施例1と同様にしてワニスを得た。このワニスを用いる他は実施例1と同様にしてタックフリーのプリプレグを得た。プレス温度を、130℃30分の後、180℃90分にする以外は実施例1と同様にして積層板を得、物性を測定し、表1に示した。

## 【0044】

## 【表1】

実施例、比較例	実施例					比較例			
No	1	2	3	4	5	1	2	3	4
ガラス転移温度* <sup>1</sup>	206	190	208	184	200	220	165	190	165
曲げ弾性率 * <sup>2</sup>	2.2	2.3	2.3	2.0	2.2	2.5	1.8	2.1	2.0
内壁粗さ * <sup>3</sup>	28	30	29	26	28	40	22	26	28
燃焼性(UL94)	V0	V0	V0	V0	V0	V0	HB	V0	V0
誘電率 * <sup>4</sup>	4.4	4.3	4.0	4.3	4.0	4.2	4.7	4.5	4.9
誘電正接 * <sup>4</sup>	0.007	0.008	0.004	0.008	0.005	0.006	0.012	0.010	0.012
プリプレグ外観* <sup>5</sup>	○	○	○	○	○	○	×	×	○

注) \*1: ガラス転移温度は、DMA法による 単位℃

\*2: JIS C6481準拠 単位MPa

\*3: 0.9φドリル 回転数60krpm 送り速度3.6 m/分にて孔明け  
4000穴目付近10穴をバイアスカットした各孔最大粗さの平均値

単位  $\mu\text{m}$ 

\*4: 誘電率、誘電正接は、常態1MHzにて測定。

\*5: プリアプレグ外観は、目視観察し、下記基準により判定した。

○: 表面形状が平滑、かつ残存気泡無し。

×: 表面凹凸多い。残存気泡多い。

## 【0045】実施例6

実施例5と比較例1によって得た積層板を用い、スルー  
ホール接続信頼性試験を行った。各積層板に0.4  $\phi$ の  
スルーホールを5000穴明けたパターンを用いて、MIL  
-P-55110 D 4-8-6-1 に従って冷熱衝撃を100 サイ \* 10

\* クル加えた。冷熱衝撃前後のスルーホール導通抵抗値の  
変化を表2に示す。

## 【0046】

## 【表2】

	導通抵抗 (m $\Omega$ )		変化率
	初期値	100サイクル後	(%)
実施例5	248	247	-0.4
比較例1	253	274	+8.3

## 【0047】

※た電気用積層板は、誘電特性、耐熱性、機械加工性及び  
耐燃焼性に対し優れた性能を示していることがわかる。

【発明の効果】本発明による樹脂組成物は、繊維質基材  
への含浸及び塗工性が良好であり、該プリプレグを用い※

---

フロントページの続き

(72)発明者 荻間 正彦

東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦  
斯化学株式会社東京工場内